

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-6198

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月11日

C 30 B 29/04

6542-4G

H 01 L 23/08

6542-4G

H 01 L 21/316

7739-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ダイヤモンド薄膜の製造法

⑯ 特 願 昭59-124392

⑰ 出 願 昭59(1984)6月19日

⑱ 発 明 者 平 木 昭 夫 西宮市仁川町1-9-207

⑲ 発 明 者 宮 里 達 郎 豊中市西緑ヶ丘2丁目2番地4-445号

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 明 電 舎 東京都品川区大崎2丁目1番17号

㉑ 代 理 人 弁 理 士 木 村 三 朗 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ダイヤモンド薄膜の製造法

2. 特許請求の範囲

グラフアイトターゲットをもつスパッタリング装置中で水素圧力が $10^3 \sim 10^4$  Torrの条件下で直流電圧を印加してスパッタすることにより蒸板上に表面をアルキル基(炭素数3以下)がとりまき内部が4配位炭素によるダイヤモンド構造をもつ微粒子ダイヤモンド薄膜を形成させることからなるダイヤモンド薄膜の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は、ダイヤモンド薄膜およびその製造法に関し、さらに詳しくは水素でパシベート(保護)され主構造がC-C結合を有する微粒子の集合体ダイヤモンド薄膜とその製造法に関するものである。

〔従来技術〕

ダイヤモンドは地球上に存在する固体物質の中

で最高の硬度を有し、電気的には絶縁体であり30～650℃で熱伝導率が最も高く(例えば銅の約5倍)、また光学的には赤外領域の一部を除いて紫外、可視、赤外線領域に亘る広い範囲で光透過率が優れている。

また特定の不純物をドーピングすると半導体特性を示すことも知られている。

このように広い分野において優れた特性を有するため、例えば硬度を利用してダイヤモンドペースト、カッターなどに使用されているが、その合成法がもつばら高压法に依存しているため平板状のものは得られず、実用上の観点から電子デバイス技術分野においての利用がなされていない。

しかし、ダイヤモンドは、バンドギャップが広いこと適当な不純物ドーピングによりp型、n型のダイヤモンド薄膜ができ、p-n接合ができれば動作温度に制約を受けるSi, GaAs等を主体としている現在の半導体デバイスに代つて熱的に安定な材料として使用できるし、太陽電池の窓材にも使用できる。さらにまた、現在強く希求されて

いるGaAsのバシベーション膜にもつとも有望と期待される。

最近では、上述の要請に応じることのできる材料を提供するために気相からの合成法が研究されているが、これらは総てCVD法(Chemical Vapor Deposition method)を使い原料ガスとして $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ などのハイドロカーボンと $\text{H}_2$ の混合ガスをプラズマ放電分解させ、あるいはおよそ2000℃以上に加熱したタングステンフィラメント上で熱分解させることにより薄膜ができるとされている。

しかし、これらの方法は、その条件あるいはその効率などの面において非常に困難な要素を含んでおり研究室的規模はともかく工業化することは難しい。

このような状況の中で本発明者らは先に高周波電力を印加してスパッタを行うことによりダイヤモンド薄膜を得る方法を提供(特昭58-22218号)したが、この方法は未だ次のような改良されなければならない点を有していた。

1. 高周波電力を印加するためコンデンサおよびリアクタンスでマッチングをとらねばならず、効率的に電力が供給されない。
2. 実際にターゲットにどの程度の電力が投入されているか正確にわからない。
3. 任意の電力にコントロールすることがむずかしい。
4. 基板にバイアス電圧をかける場合、高周波スパッタではプラズマが大きく広がってしまうためバイアス効果が明確でない。
5. 高周波電源が必要となり設備が大きなものとなる。
6. 再現性が悪い。
7. 雰囲気ガスの水素は、Arの約 $10^{-2}$ に比較して $10^{-4}$ と非常に放電インピーダンスが低いため、RF放電ではマッチングがとりにくい。

#### 〔発明の目的〕

本発明は、上述の状況に鑑み種々検討の結果、スパッタリングの際に直流電圧を印加するという手法を取り入れることによりダイヤモンド薄膜を

製造し得ることを見出し完成したものである。

#### 〔発明の概要〕

具体的には、例えば0.01 Torrの水素雰囲気中に維持されているプレーナ型マグネトロンスパッタ装置で1KV、陽極電流0.2Aの直流電力により水素プラズマを作り励起されたHイオンやラジカルによつてグラフアイトターゲット(75mmφ)をたたくことにより基板上にダイヤモンド微粒子が堆積しその表面にC、以下のアルキル基が結合したダイヤモンド薄膜を形成することが認められた。

このダイヤモンドの形成過程は、例えば励起されたHイオンがグラフアイトをたたいたときCとHが半結合したプラズマ環を作りこれが基板上に堆積して前述の如き特異な構造を有するダイヤモンドを作るものと推論された。

本発明によつて得た薄膜の赤外線吸収スペクトルからこの膜にはアルキル基を有している有機高分子膜ではなく、またこのアルキル基のC数は3以下であることが判明した。この膜は、有機有機や無機膜に対してもおかされることはなかった。

また800℃、1時間でアニーリング処理を行ったのちも表面にある結合の弱い一部のHは離脱するが、本質的なダイヤモンド構造の変化は認められず、一方、元素分析の結果からこの膜は、C、H及び微量のNしか含んでいないことが確認された。

光透過性も225nmに吸収帯をもち、400nm付近と赤外線領域に吸収をもつほかは、優れた光透過性を示した。また透過電子顕微鏡による観察では、数nmの微粒子の存在を確認し、電子線回折パターンはダイヤモンド多結晶のリングパターンを示した。さらにこの薄膜表面は、走査電子顕微鏡観察(分解能10nm)により何等の構造を認めないほど驚異的な平滑度を示した。

なお、この薄膜は、Nを含むことと紫外線によるフォトルミネッセンスによりII型半導体ダイヤモンドと判断できる。またNの混入のないものは無色透明であり絶縁体とみられる。

以上説明したように本発明によつて得たダイヤモンド薄膜は、その製法の簡便さ、作製温度の低

さ、膜のモルフォロジー(平滑度)などにおいて従来用いられていたCVD法によるものに比較して極めてユニークでありかつドーピングも簡単に行え電子デバイスへの応用に大いに貢献し得るものである。

#### 〔発明の実施例〕

以下実施例によつて更に本発明の構成を具体的に説明する。

##### 実施例 1

第1図にその概念的断面図を示したスパッタ装置の真空室1内に75mmφのグラフアイトディスクターゲット2を用い対向電極との距離を約45mmにとつた。基板材質3としてSi, ガラス, Al,  $TiO_2$ を用いこれを対向電極上に取りつけた。真空室をあらかじめ $1 \times 10^{-7}$  Torrまで真空にしたのち純度99.999%の $H_2$ を雰囲気ガス導入管4より導入し0.01 Torrに保つた。陽極電圧1KVの直流電圧を電源6から供給し2時間スパッタを行ったがこの時の電流は0.2Aであつた。スパッタ期間中、基板温度は100°Cを超えないように制

御した。

処理を終了した時、基板上に透明膜が得られた。

この膜は、幅広い光透過性を有し、吸収端は約225nmであつた。赤外吸収スペクトルからこの膜は炭素数3以下のアルキル基を含むカーボン膜であり、X線回折及び電子線回折からダイヤモンド構造を含む膜であることが確認された。

##### 実施例 2

真空室に $H_2$ を導入したのち真空度を0.1 Torrに保ち、スパッタリング付の電圧を1KV, 0.3Aとしたほかは実施例1の手順を繰返した。

基板上には、透明膜が得られた。このものの各物性挙動は実施例1と同じ挙動を示した。雰囲気ガスの圧力が低い程、微結晶カーボンまたはアモルファスカーボンに結合しているHの量が少なくなり、また入力電力が少ない程Hの量が少なくなる傾向が認められた。

##### 実施例 3

第1図にモデル的に示した装置のターゲット2と基板3との間にステンレス金網をおき直流

200Vのバイアス電圧を印加した状態で実施例2を繰返した。

このようにして得た膜の表面状態は、バイアス電圧を印加した時に比較して未端アルキル基の量が少なく、ダイヤモンド構造をとり易い傾向が認められた。

#### 〔発明の効果〕

以上の如き構成からなる本発明のダイヤモンド膜の製造法は、従来行われていたCVD法などによるものと比較して勝るとも劣らず、具体的には次のような効果を有するものである。

1. 再現性が良い。
2. 直流電圧を使用するため電源が安価でありかつ制御が容易である。
3. 基板にバイアス電圧をかける場合直流であるため制御が容易でかつスパッタ部と基板部を独立して制御することができる。
4. 様々な膜質の薄膜を得ることができる。
5. プラズマの広がりを抑制することができ、より均質な膜となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はプレーナ型マグネトロンスパッタ装置の断面図である。

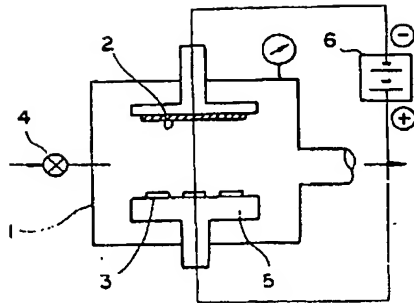
- 1…真空室 2…グラフアイトターゲット  
3…基板

代理人 弁理士 木 村 三 朗

第 1 図

昭和 59 年 11 月 13 日

特 許 庁 長 官 殿



1 事 件 の 表 示

特開昭 5 9 - 1 2 4 3 9 2 号

2 発 明 の 名 称

ダイヤモンド薄膜の製造法

3 補 正 を す る 者

事件との関係 特許出願人

名 称 ( 6 1 0 ) 株 式 会 社 明 電 舎

4 代 理 人

住所 東京都港区虎ノ門一丁目 2 1 番 1 9 号

秀和第 2 虎ノ門ビル

電話東京(03)504-3508(代表)

氏名 弁理士(6073) 木 本 三 良 月

5 補 正 の 対 象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6 補 正 の 内 容

(1) 明細書、第 9 頁、第 15 行、「基板」を「金網」  
に補正する。

以 上

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-006198

(43)Date of publication of application : 11.01.1986

(51)Int.Cl.

C30B 29/04

C30B 23/08

H01L 21/316

(21)Application number : 59-124392

(71)Applicant : MEIDENSHA ELECTRIC MFG CO LTD

(22)Date of filing : 19.06.1984

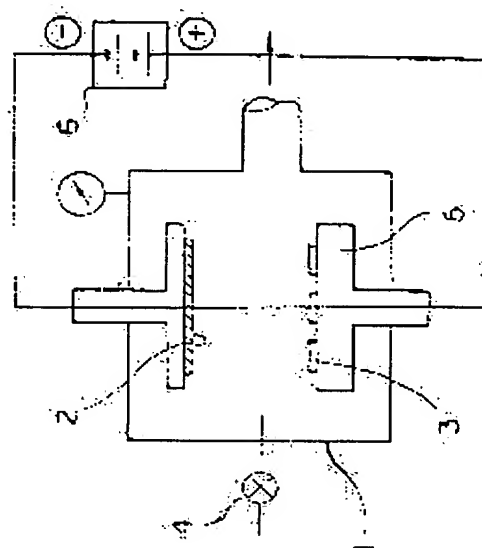
(72)Inventor : HIRAKI AKIO  
MIYASATO TATSURO

## (54) PRODUCTION OF DIAMOND THIN FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a thin diamond film having C-C bond in the primary structure protected with H<sub>2</sub> on a substrate by executing sputtering by impressing DC voltage in an H<sub>2</sub> atmosphere adjusted to a specified low H<sub>2</sub> pressure in a sputtering device provided with a graphite target.

**CONSTITUTION:** A graphite disc target 2 is disposed in a vacuum chamber 1 of a sputtering device with a specified distance to a counter electrode. Further, a substrate 3 prepd. from Si, glass, Al, TiO<sub>2</sub>, etc. is attached to the counter electrode. After evacuating the vacuum chamber 1 to  $1 \times 10^{-7}$  Torr previously, H<sub>2</sub> having 99.999% purity is introduced 4 into the vacuum chamber and the vacuum is held at  $10^{-3}$ W $10^{-4}$ Torr. Then, DC voltage of 1kV at the anode is impressed by an electric power source 6, and sputtering is executed while controlling the substrate temp. to  $\leq 100^\circ\text{C}$ . Thus, a transparent film having wide breadth and light transmittivity with a wavelength at the absorption end of 225nm is obtd. on the substrate. The transparent film is found by the investigation with an infrared absorption spectrum to be a carbon film contg.  $\leq 3\text{C}$  alkyl group, and that the film is a thin film having a diamond structure by the X-ray diffraction analysis and electron beam diffraction analysis.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**